oearching pau

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-309753

(43)Date of publication of application: 07.11.2000

(51)Int.Cl.

CO9D183/06 C09D183/02 H01L 21/312 H01L 21/768

(21)Application number: 11-118951

(71)Applicant: JSR CORP

(22)Date of filing:

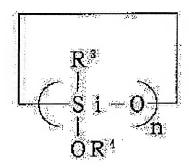
27.04.1999

(72)Inventor: NISHIKAWA MICHINORI

**SUGITA HIKARI** YAMADA KINJI **GOTO KOHEI** 

# (54) COMPOSITION FOR FORMING FILM AND MATERIAL FOR FORMING INSULATION FILM (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of forming a coating film excellent in resistances to oxygen plasma and cracks and in dielectric properties by incorporating (A) a hydrolyzate of an alkoxy silane and (B) a hydrolyzate of a silane compound comprising an alkoxycyclosilane and a silane polymer and/or the condensates of ingredients A and B into the same. SOLUTION: This composition contains (A) a hydrolyzate of a compound of the formula: R1aSi(OR2)4-a and (B) a hydrolyzate of a silane compound comprising a compound of the formula and a polymer having repeating units of the formula: -Si(OR5)2-b(R6)bO- and/or the condensates of ingredients A and B. In the formulas, R1 to R6 are each a monovalent organic group; a is 0-2; b is 0-1; and n is 3-10. These hydrolyzates and/or condensates form a two-dimensional or threedimensional structure, forming a high-mol.-wt. polyorganosiloxane. When applied to a substrate (e.g. a silicone wafer) and subjected to thermal



polycondensation, the composition, containing the polyorganosiloxane, forms a glassy or macromolecular film excellent in adbesiveness.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

22.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number] [Date of registration] [Number of appeal against examiner's decision of rejection] [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

(19)日本国特部 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号。 特開2000~309753

(P2000-309753A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000:11.7)

FI A. 多合规位 C 0 9 D 183/06 C 0 9 D :183/06 4 J 0 3 8 183/02 and 1 10 a paint p 183/02 5 F 0 3 3 HO11L 21/312 H01L 21/312 21/768 21/90

審査請求: 未請求 請求項の数3 OL (全 13 頁)

(21)出願番号 特顯平11-118951

AND STREET

(22)出題日 平成11年4月27日(1999.4.27)

NEW LES COVER BOUNDED COMPLETE

APA 社会公司、公司解决的公共公司(1500年)。 与种种社会的国际的 

**对解解的制度的现在分词形式的** 2015年19月1日 解释解决中国

80个多数是有数数数1个10m2×20m2 多为14-40m2×20m2

阿拉尔斯斯斯伊尔菲斯特美国

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内

(72)発明者。杉田、光

東京都中央区築地二丁目11番24号 エスアール株式会社内

100085224

# (54) 【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

数据的1818年1918年2月2日 (1918年1988年2月2日) GOME TO SENSE OF THE CONTRACTOR

**美国中国新疆区等产品的**第一个一个人。1884年18年19年19年18 (67): 【要約】(4.13)(4 【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として適。 当な、酸素プラズマ耐性を有し、しかもクラックが生じ 難く、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物を提供す ること。

【解决手段】 R. ... Sit (OR ) ... (R. および R は1価の有機基を示し、aは1~2の整数を表す) で表される化合物: ならびに (B) (B-1) 下記 (化 1) (R. およびR は1価の有機基を示し、nは3~ 10の整数を表す)。で表される化合物および/または  $(B+2) = Si.(OR^{5}.) + (R^{5}.) + O = (R^{5}.)$ およびR。は1.価の有機基を示し、bは0~1の整数を 表す)の繰り返し単位を有するポリマーからなる化合物。 の、加水分解物および/または縮合物を含有する膜形成: 用組成物。 

【化1】

不完全的**的**看在这种种的 

enderketen. 1年度14年45年6月

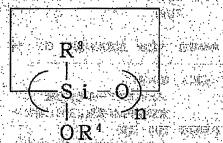
ACCOUNT OF THE PROPERTY OF THE 

ALEST PHECHAPHER TO THE STREET 

【請求項生】 (A) 下記・殺式 (1) で表される化合 TARREST TO SERVICE

R' Si 40R' )... (1) (R およびR は同一でも異なっていてもよく、それ ぞれ1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。) ならびに(B)(B-1) 下記一般式(2)で表され る化合物、および/または

【化1】的量度预制。(1)



(R およびR は同一でも異なっていてもよく、それ ぞれ1価の有機基を示し、nは3~10の整数を表 20 す。) および/または (B-2) 「下記一般式 (3) で 表される繰り返し単位を有するポリマー

 $-Si(OR^{\circ})_{2+}(R^{\circ})_{+}O^{=}$  (3) (R° およびR° は同一でも異なっていてもよく、それ ぞれ1個の有機基を示し、bは0~1の整数を表す。) からなるシラン化合物の、加水分解物および/または縮 合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分(完全加水分解縮合物換算) 100重量部に対して、(B) 成分が1~80重量部で ある請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 請求項1記載の組成物からなることを特 徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】、本発明は、膜形成用組成物に 関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶 縁膜として適当な、良好な酸素プラズマ耐性を有し、し かもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた膜形 成用組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁 膜として、CVD法などの真空プロセスにより形成され たシリカ (SiO:) 膜が多用されている。そして、近 年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的とし て、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれ るテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とす る塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。ま た、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼 ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率 の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体 50

素子などのさらなる高集積化や多層化に伴いてまり優れ、 た導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、 より低誘電率でかつクラック耐性に優れる層間絶縁膜材 料が求められるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報に は、層間絶縁膜材料を心で深より低誘電率の絶縁膜形成 用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物 は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の 絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、 チタン、ジルコニウム、ニオブおよびダンタルから選ば れる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分 子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素 化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以 上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成 物である。

[0004] また、WO96/00758号公報をは、 多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコ キシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有 機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プ ラズマアッシング性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成 用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-20377号公報に は、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な 酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物 被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布 液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高 温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であ っても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを 目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化 合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存 在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用 **塗布液である。** 【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタ ンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合せ た場合、酸素プラズマ耐性、さらに誘電率、クラック耐・ 性などをパランスよく有するものではない。 计二种中 海沟体管结合

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生記問題点 を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しく は、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な 酸素プラズマ耐性を有し、しかもグラックが生じ難くく 誘電率特性などに優れた膜形成用組成物を提供すること を目的とする。

【0008】本発明は、(A) 下記上般式(1) で表さ れる化合物(以下「(A)成分」ともいう)、 R'si(OR') (R およびR は同一でも異なっていてもよく、1価 の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。) ならびに (B) (B-1) 下記一般式 (2) で表される化合物 (以下「(B-1) 成分」ともいう)、

【化2】

【0010】 (R およびR は同一でも異なっていて もよく、それぞれ1価の有機基を示し、nは3~10の 整数を表す。) (B-2) 下記一般式 (3) の繰り返し 単位を有するポリマー(以下「、(B-2) 成分」ともい **う)**~ ....

÷Si (OR) 20 (R) (O+) (R. およびR。は同一でも異なっていてもよく、それ ぞれ1価の有機基を示し、 bは0~1の整数を表す。) 合物(以下「加水分解縮合物」ともいう)を含有するこ とを特徴とする膜形成用組成物に関するものである。こ こで、(A) 成分(完全加水分解縮合物換算) 100重 量部に対して、、(B) 成分の重量は1~80重量部であ ることが好ましい。

#### [0011]

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成する成分とし て、(A)成分および(B)成分の加水分解・結合を行 なうことによって、これらの加水分解物および/または その縮合物(加水分解縮合物)が二次元~三次元的な構 造をとり、高分子量を有するポリオルガノシランが生成 するものである。そして、この生成されたポリオルガノ ンランを含有する本発明の組成物を、浸漬またはスピン コート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布 すると、例えば、微細パターン間の溝を充分に埋めるこ とができ、加熱により、有機溶剤の除去と熱縮重合を行 なうと、ガラス質または巨大高分子の膜を形成すること ができる。得られる膜は、密着性が良好で、平坦化に優。 れ、クラックの発生がない、厚膜の絶縁体を形成するこ

【001·2】 ここで、上記加水分解物とは、上記(A) ~(B)成分に含まれるR、O一、R、O一おエびR。 〇一基すべてが加水分解されている必要はなく、例え ば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加 水分解されているもの。あるいは、これらの混合物であ ってもよい。また、上記縮合物は、(A) ~ (B) 成分 の加水分解物のシラノール基が縮合してSi一〇一Si 結合を形成したものであるが、本発明では、シラソール 基がすべて縮合している必要はなく、僅かな十部のシテ のの混合物などをも包含した概念である。

【0013】以下、本発明に用いられる(A)成分、

(B) 成分などについて説明し、次いで、本発明の組成 物の調製方法について詳述する。

【0.01.4】:-(A) 成分:

上記一般式(1)において、1価の有機基としては、ア ルキル基、アリール基、アリル基。グリンジル基などを 挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メ チル基、エチル基、プロビル基、プチル基などが挙げら 10. れ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル 基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子が フッ素原子などに置換されていてもよい。一般式 (1) においてアリール基としては、フェニル基、ナフチル 基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェ ニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基などを 挙げることができる。 CONTRACTOR OF THE STATE

【0015】一般式(1):で表される化合物の具体例と しては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ ン、テトラーnープロポキシシラン、テトラー』som。 からなるシラン化合物の、加水分解物および/または縮。20、プロポキシンラン、テトラーカープトキシラン、テトラ s.e.cープトキシシラン、テトラーtex.tープトキ シシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキ シシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn。 ープロポキシシラン、メチルトリー 1 s o ープロポキシ シラン、メチルトリーローブトキシシラン、メチルトリ ーsecープトキンシラン、メチルトリーtertープ トキンシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルト リメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチル 「トリーロープロポキシシラン、エチルトリーi s-0ープ 。ロボキンシラン。エチルトリーカープトキンシラン。王。 チルトリーsecープトキシンランメエチルトリーte‐ エナープトキシンラン、エチルトリフェノキシンラン、 ビニルトリストキンシラン、ビニルトリエトキシシラ ン、ビニルトリーカープロポキシンラン。ビニルトリー isoープロポキシシラン、ビニルトリーカープトキシ ンラン、ビニルトリーsecーブトキシンラン、ビニル トリー tre-r. tープトキンシラン、ビニルトリフェノキ シシラン、エープロピルトリメトキシシラン、エープロ ピルトリエトキシンラン。カープロピルトリー五一プロ ポキンシラン、ロープロピルトリー180一プロポキシ シラン、ロープロピルトリーュープトキシシラシ、ロー プロピルトリーsecープトキシンラン、nープロピル トルー tertーブトキシシランニnープロピルトリフ エクキシシラン、iープロピルトリメトキシシラン、i プロピルトリエトキシシラン、コープロピルトリーロ ープロポキシシラン、i-プロピルトリーiso+プロ ポキシシラン。ユープロピルトリーnープトキシシラー ン、コープロピルトリーsecーブトキシジラン、コー プロピルトリー tertープトキシンラン、iープロピ ノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているも、50%ルトリスェノキシンラン、カープチルトリストキシンラ

ン、ロープチルトリエトキシシランとカープチルトリード カープロポキンシラン、カープチルトリーエ・8-0-プロ ポキシンラン、ロープチルトリーカープトキンシラン nープチルトリーsecープトキンシラン。nープチルト トリーtertープトキシシラン製造ニプチルトリウエ ノキンジランで多電を一プチルトリメネキシンラシ、多 e cープチルーエートリエトキシンラン、secープチ ルートリーカープロポキシシラン、secープテルント リーなる。一プロポキシンラン、ちゃで一プチルートリミ ー fi ープトキシンラン、secーブデルードリー sec l 10 ジーsecーブチルージーsecーブトキシシラン、ジ ープトキシシラン、secープチルーすりーtera プトキシンラン、secープチルードリフェクキシンラ ン、モニプチルトリメトキシシラン、モニプチルトリエ トキシシラン、モープチルトリーロープロボキシシラー ンされープチルトリーィョゥープロポキシシラン、モニ ブチルトリーnーブトキシシラン、ホープチルトリーs e cープトキシシラン・エープチルトリー tettーブ トキシンラン、モデブチルトリフェフキシンラン、フェー ニルトリストキシンラン、フェニルトリエトキシンラ ン、フェニルトリー五一プロポキシシラン、フェニルト、20~シラン、ジフェニルジストキシンテン、ジフェニルニジ リーisoープロポキシシラン、フェニルトリーカーブ トキシンラン。フェニルトリーsecーブトキシシラ ンミフェニルトリーも高まセーブ下半シジラン、ラ生ニ ルトリフェッキシシラン。ジメチルジメトキシシラン ジメチルジエトキシンラン、ジメチルージーカープロポ キシンラン、ジメチルージーiso-プロポキンシラ ン、ジメチルージーュープトキシシラン、ジメチルージ - s.e.c ープトキンシラン、ジメチルージーt eft tー プトキシンラン、ジメチルジフェノキジンラン、ジェチ ルジメトキンシラン、ジエチルジェトキシシラン ジエ 30 チルージーカープロポキシシラシ、ジエチルージー・187 0ープロポキンシラン、ジェチルージーnープトキンシュ ラン、ジェチルージーsecープトキシシラン、ジェチー ルージーもertープトキシシラン、ジェチルジフェノン キシシラン、ジーカープロピルジメトキシシラン、ジー nープロピルジェトキシシラントジーロープロピルージ ・
ロープロポキシンラン、ジーnープロピルニジニis 0ープロポキンジラン、ジーカープロピルージーローブ トキンンラン、ジーnープロセルージーsecーブトキ シンラン、ジーnープロピルージーtertープトキシ 40 キシンラン、フェニルトリエトキシンラン、ジメデルジ シラン、ジーロープロピルージーフェクキシシラン、ジ -: i s oープロピルジメトキシシラン、ジー: s o 二プ ロピルジエトキシシラン、ジー186ープロピルージは nープロポキシシラン、ジーi's oープロピルージーi\* soープロポキンシラン、シーisoープロピルージー。 nープトキンシラン、ジーFsoープロピルージーs.e cープトキシシラン。ジーisoープロピルージー主e ェモーブトキンシラン、シーェsoープロセルーシープ ェクキンシラン、シーnープチルジメトキシシラン、ジ

-nープチルジェトキンシラン、ジーnープチルージー 50

nープロポキシンラン、ジーnーブチルージーiso プロポキシシラン、ジーnーブチルージーnーブトキシ シラン、ジーnープチルージーsecープトキシシラ ン、ジーnープチルージーtertープトキシシラン、 ジーnープチルージーフェノギンジラン、ジーsec-ブチルジメトキシンラン、ジーsecーブチルジェトキ シシラン、ジーsecーブチルージーループロポキシシ ラン、ジーsecープチルージーisoープロポキシシ ラン、ジーsec ブチルージーnーブトキシシラン、 ーsecーブチルージーteェtーブトキシンテン、ジ ーs'e'cープチルージーフェワキシシラン、ジーtie'ti tープチルジメトキシンラン。ジーtertープチルジ エトキシシラン、ジーtertープチルージーnギブロシ ポキシンラン・ジーtertーグチルージーisoープ ロポキシンラン、ジーtertーブチルージーnープト キシンタン、ジーtertープチルージーsecープト キシンラン、ジー t ext th プチルージー text ープ トキシンラシージーtre ritーブチルージーウェジャン ーエトキンシラン、ジフェニルージーカープロポキンシ ラン、ジフェニルージー156ープロポキシンランチジ フェニルージーカープトキシンランニジフェニルージー secープキキシシラン、ジフェニルージーtertー プトキンシラン、ジフェニルジフェノキシシラン。ジビ ニルトリメトキシシラン、ソーアミノプロピルトリヌト キシシラン、マーアミンプロセルトリエトキシンランと yニグリシドキシブロエルトリメトキシシラン、yニグ リンドキジプロピがトリエドキシシラン、ツートリプロ ロプロピルトリメトキンシラン。病当ドリプロロプロド ルトリエトキシンランなどを挙げることができる。 【0.01.6】好まルスは、テトラメトキンンラン、テト ラエトキンシラン、テドラー省ープロポキシンラン、テ トラー18 0 プロポキシシラン、テトラフェッキシシ ラン・メチルトリメトギンシラン、メチルトリエトキシ シラン、ダチルトリーカープロポキシシラン、メチルト リーTisoープロポキンシランプエチルドリストキシシ ラン、エチルトリ年トキンシラン、ビニルトリメトキシ シラン、ゼニルトリエトキシシラン、フェニルトリメト メトキンシラントジグチルジェトキジンラン「ジェチル ジメトキシシラン、ジェチルジェトキシンラントジフェ ニルジメトキシシラング・ジラュニがツエトキンジラン トリメチルモンメトキシンラン、パリタチルモンエトギ シシラン。本リエチルモッメトキンシラン、トリエチル モジェトキシンラン、トリウムニルモノメトキシシラン ン、トリフェニルモグエルキシシランである。これられ は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。 【0.0.1.7】 (B) 成分 (B-1) 成分、上記一般式(2) において、生価の有

機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げ ることができる。一般式 (2) で表される化合物の具体 例としては、1、3、5ートリメトキシー1は3、5一 トリメチルシクロトリンロキサン、1,3,5ートリエ トキシー1, 3, 5ートリメチルシクロトリシロキサー ン、は、3、5一トリメト帝シー1、3、5十十リフェ ニルシクロトリシロキサン、1,3,5ニトリエトキシ ー1、3、5ートリフェニルシクロトリシロキサン。 1, 3, 5, 7ーテトラメトキシー1, 3, 5, 7ーテ、 トラメチルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7-10 テトラエトキシー1、3、5、7ーテトラメチルシクロ テトラシロキサン、1,3,5,7-テトラーカープロ ポキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシ ロキサン、1,3,5,7ーテトラー150ープロポキ シー1、3、5、7ーテトラメチルシクロテトラシロキ サン、1、3、5、7ーテトラーカープトキシー1、 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、 1, 3, 5, 7-5, 5-5, 6, 6, 7-5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 53:7 - テトラー tie r.t - ブトキシー1, 3, 5, 7/- テトラメチルンクロテトラシロキサン、1, 3, 5, ターテトラフェッキシー1, 3, 5, 7ーテト ラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テ トラヌドキシー1、3、5、7ーテトラビニルシグロテ トラショキサン、1、3、5、7 テトラエトキシー 1, 3% 5, 7ーテトラピニルンクロテトラショキサ ン、13%3、5、7ーテトラーュープロポキシー1、 3,5%7ーテトラビニルシクロテトラシロキサン、 1, 3, 5, 7ーテトラー: 5,0ープロポキシー1, 3、5、7ーテトラビニルシクロテトラショチサン、 30。 1、3、5、7 テトラーn ブトキンー1、3、5、 7ーテトラビニルシクロテトラシロキサン、1、3、 5, 7ーテトラーse-cープトキシー1, 3, 5, 7ー テトラピニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7 ーテトラー tre エューブトキシー1, 3, 5, 7ーテト ラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テ トラフェノキシー1、3、5、7ーテトラビニルシクロ テトランロキサン、1, 3, 5, カーテトラメトキシー 1, 3, 5, 7 ナテトラフェニルンクロテトランロキサ ーテトラフェニルンクロテトラシロキサン、1,3, 5。スーテトラーカープロポキシー1、3つ 5、7上テ トラフェニルングロテトラシロキサン、1、8、6、7 ーテトラー i-s oープロポキシー1、3、5、7 ーテル ラフェニルンクロテトランロキサン、1、3、5、7-テトラーカーブルキシー1、3、5、7ーテルラフェニ ルンクロテトランロキサン、1、3、5、7ーテトラ sec-ブトキシー1、3、5、7ーテトラフェニルシー クロテトラシロキサン、1、3/5、7-テトラーte-

ロテトラシロキサン、1,3,5,17-テトラフェノキ シー1, 3, 5, 7ーテトラフェニルシクロテトラシロ キサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメトキシー1, 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタシロキサ ン、1、3、5、7、9ーペンタエトキシー1、3、 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタシロキサン、 1, 3, 5, 7, 9-ペンターロープロポキシー1, 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタシロキサ ン、1、3、5、7、9ーペンター1 s.oープロポキシ -1, 3, 5, 7, 9 ペンタメチルンクロペンタンロ キサン、14-3、5、7、9ーペンターカープトキシー 1, 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタシロキ サン、1、3、5、7、9ーペンターsecーブトキン 一1,3,5,7,9ーペンタメチルシクロペンタシロ キサン、1, 3, 5, 7, 9±ペンターtertーブト キシー1, 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタ シロキサン、1,3,5,7,9-ペンタフェノキシー。 1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキ サン、1; 3; 5; 7; 9-ペンタメトキシー1, 3; 5, 7, 9-ペンタビニルシクロペンタシロキサン 1, 3, 5, 7, 9 デペンタエトキシー 1, 3, 5, 7:9-ペンタビニルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンターカープロポキシー1, 3, 5, 7, 9ーペングビニルシグロペングシロギサン、 1: 3, 5; 7; 9ーペンター i s oープロポキシー: 1, 3, 5, 7, 9ーペンタビニルシクロペンタシロキ。 サン、1、3、5、7、9ーペンターロープトキシー、 1, 3, 5, 7, 9ーペンタビニルシクロペンタシロキ サン、1、3、5、7、9ーペンターsecープトキン 一1、3、5、7、9ーペンタビニルンクロペンタシロ キサン、1、8、5、7、9ーペンターtert。ブト キシー1, 3, 5, 7, 9ーペンタビニルシクロペンタ シロキサン、1、3、5、7、9ーペンタフェノキシー 1, 3, 5, 7, 9ーペンタビニルシクロペンタシロキ サン、1、3、5、7、9ーペンタメトキシー1、3、 5, 7, 9ーペンタフェニルシクロペンタシロキサン、 1, 3, 5, 7, 19一ペンタエトキシー1, 3, 5, 7、9ーペンタフェニルシクロペンタシロキサン、1、 3, 5, 7, 9ーペンターエープロポキシー1, 3 1, 3, 5, 7, 9-ペンター is oープロポキシー 1、3、5、7、9~ペンタフェニルシクロペンタシロ キサン、1、8、5、7、9ーペンターローブトキシー 1、3、5、7、9ーペンタフェニルシグロペンタシロ キサン。1、3、5、7、9ーペンターsecープトキ。 ンー1、3、5、7、9ーペンタフェニルンクロペンタ シロキサン、4, 3, 5, 7, 9ーペンターtertー プトキシー1、3、5、7、9ーペンタフェニルシグロー ペンタシロキサン、1、3、5、7、9ーペンタフェン \* t t ープトキシー1、3、5、7ーテトラフェニルシク 50。キシー1、3、5、7、9 ーペンタフェニルシクロペン

タシロキサシ、1, 3, 5, 7, 9, 11 一ヘキサメト キシー1, 3, 5, 7, 9, 11 - ヘキサメチルシクロ ヘキサシロキサン、1、3、5、7、9、1.1-ヘキサ エトキシー1:3,5,7,9,11-ペキサヌチルシ クロヘキサンロギサン、1、3、5、7、9、41-1 キサーnープロポキシー1, 3, 5, 7, 9, 11 キサメチルシクロペキサシロキサン、1、3、5、7、 9, 11-ペキサーis o-プロポキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサンロキサン、 1,3,5,7,9,11-ペキサーカープルキシーニー 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサ シロキサン、1、3、5、7、9、11-ヘキサーse cープトキシー1:3:5,7,9,11-ヘキサメチ ルシクロヘキサシロキサンジ1,3,5,7,9,11 - < + + + + + e + + + - 7 + + > - 1, 3, 5, 7, 9; 11-0キサメチルシクロヘキサシロキサン、1,3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェノキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシグロヘキサンロキサン、 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメトキシー1, 3, - 5. アディア・エード・キャピールジグルペキサシロキサ。20%・ドラフェノキシーエディ3.7.6. カーテポラメチルシグロ ン、1,3,5,7,9,11-ヘキサエトキシー1, 3, 5, 7, 9, 11 - ペキサビニルンクロペキサシロ キサン(1,3,5,7,9,11-ヘキサーカープロ ポキシー1 3, 5, 7, 9, 11+ヘキサビニルシク ロヘキサンロギサン、「1,13、5、7、9、11ーペキ サーiso-プロポキシー1,3,5,7,9,11-ヘキサビニルシクロヘキサシロキサン、1,3,5, 77-97 111-~キサーカープトキシー1,37.5% 7、9、11年ペキサビニルシクロヘキサシロキサン。 1, 3, 5, 7, 9, 11-5+t-sec-7,++> -1:3,5,7,9,11-ヘキサビニルシクロペキ サジロキサン。1、3、5、7、9、11-ヘキサーt ert-71+2-1, 3, 5, 7, 9, 11-4+ ビニルンクロヘキサンロキサン、1,3,5,7,9, 11-0+サフェンキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサビニルシクロヘキサシロキサン、1、3、5、 7、9 2 1 1 一 ヘキサメトキシー 1、3、5、7、9、 1.1 - ヘキサフェニルシクロペキサンロキサン、1 3, 5, 7, 9, 11 - ヘキサエトキシー1, 3, 5, 7. 9: 第1-ペキサフェニルシクロペキサシロキサ 40: 1: 3: 5: 7: 9-ペンターカープロポキシー1: ン、1、3、5、7、9、11 ーペキサーカープロポキ シー1, 3, 5, 7, 9, 11ーペキサフェニルシクロ ヘキサシロキサン、1、3、6、7、9、11ーペキサ -1's 0-プロポキシー1, 8, 5, 7, 9, 11-~ キサフェニルシクロヘキサンロキサン、1,3,5, 7 9 11 - ペキサーカープトキシー1、3、5、 7、9、11-ペキサフェニルンクロペキサンロキサン ン、1、8、5、7、9、11-ペキサーsecープド キシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシケ

サーナ・e エ・オープトキント1、3~5、7、9、114 ヘキザフェニルシクロペキサンロキサン、1,3,5, 7, 9, 11 1万~キカフェフキシー1, 3, 5, 次、次 9: 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサンなど を挙げることができる。

【0018】これらのうち、好ましくは、1,3,5, 7ーテトラメトキシー1、3、5、7ーテトラメチルン クロテトラシロキサン・1、3、5、7ーテトラエトキ シー1、3、5、7ーテトラメチルシクロテトラシロキ 10 サン、1、3、5、7ーテトラーカープロポキシー1、 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 1,3,5,7ーテトラーisioープロポキシー1, 3、5、ケーテトラメチルシクロテトラシロキサン、 1, 3, 5, 7ーテトラーエープトキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1、3 5, 7ーテトラーsec-プトキシー1, 3, 5, 7-テトラメテルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7 ープトラー treit tープトキシー1、3、5、7ーテト: ラメチルシクロテトラシロキサン、1、3~5、7ーテ テトラシロキサン、1、3、5、7ーテトラメトキシー 1:3,5,7ーテトラフェニルシクロテトラシロキサ ン、1、3、5、7ーテトラエトキシー1、3、5、7 ーテトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラーロープロポキシー1, 3, 5, 7一テ トラフェニルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7 ーテトラー:is oープロポキシー1, 3, 5, 7ーテト ラフェニルシクロティテシロキサン、は、3、5、7一 テトラーロープトキシー1、3、5、7ーテトラフェニ ルシクロテトラシロキサン、1、8、5、7ーテトラー seicープトキシー1, 3, 5, 7ーテトラフェニルシ クロテトラシロキサシ、1,3,5,7-テトラーte。 アナープトキシー1,3,5,7ーテトラフェニルシク ロテトラシロキサン、1、8、5、7ーテトラブェンキ シー1、3、5、7ーテトラフェニルンクロテトラシロ キサン、1、3、5、7、9ーペンタメトキシー1、 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタジロキサ ン、1、3、5、7、9ーペンタエトキシー1、3、 5、7、9ーペンタメチルンクロペンタシロキサン 3, 5, 7, 9ーペンクメチルシクロペンクシロキサ ン、1、3、5、7、9ーペンターi/s oープロポキシ -1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルジクロペンタシロ キサン、1、3、5、7、9ーペンターカープトキシー 1、3、5、7、9ーペンクメチルンクロペンタシロギ サン、1, 3, 5, 7, 9ーペンター se c ープトキジ -1,3,5,7,9-ペンタメチルシグロペンタシロ キサン、4、3、5、7、9ーペンターtrefrtーブト キシー1、3、5、7、9ーペンダメチルジケロペンダ ロベキサシロキサン、1,3,5,7,9,11ーベキ、50。シロキサン、1,3,5,7,9ーベンタフェノキシ

1、3、5、7、9ーペンタメチルシクロペンタシロキ サン、1, 3, 5, 7, 9, 11-2キサメトキシー 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキ サシロギサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサエト キシー1:13:45, 7, 9, 111-ヘキサフェニルシク ロヘキサンロキサン、1、3~5、7、9、1.1-ヘキ サーカープロポキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-0キ サフェニルシクロヘキサシロキサン、1,3,5,7, 9, 11-ヘキサーis oープロポキシー1, 3, 5, 7: 9: 11 ーヘキサフェニルシクロヘキサンロキサッ ン、1:3,5,7;9,111-ヘキサーローブトキン -45、相(15、7、9) エコートキサフェニルシクロへ キサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11ーヘキサー secープトキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサ フェニルシクロヘキサンロキサン、1,3,5,7, 9. 11-^キサーtertーブドキシー1,3,5, 7, 9, 11.1 - ヘキサフェニルシクロヘキサンロキサ ン、1、8、5、7、9、1・1ーへキサフェノキシー。 1, 3, 5, 7, 9, 11 - ヘキサフェニルシクロヘキ 2種以上を同時に使用してもよい。

【0.0.1.9】(B-2)成分;上記一般式(3)におい て、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な 有機基を挙げることができる。一般式(3)で表される。 ポリマーの具体例としては、例えば、ポリメチルメトキ シシロキサン、ポリメチルエトキシシロキサン、ポリメ チルーュープロポキシンロキサン、ポリメチルーiso プロポキンシロキサン、ポリメチルーューブトキシシ ロキサン、ポリメチルーs,e,c ープトキシンロキサン、 ポリメチルーteritーブトキンシャキサン。ポリメチ ルフェノキンシロキサン、ポリビニルメトキシシロキサ ン、ポリビニルエルキシンロキサン、ポリビニル。nー。 プロポキシシロキサン、ポリビニルーisoープロポキ シンロキサン・ポリビニルーローブトキンシロキサン。 ポリビニルーsecーブトキンシロキサン。ポリビニル ーtertープトキンシロキサン、ポリピニルフェノキ シンロキサン、ポリフェニルメトキンシロキサン、ポリ フェニルエトキシシロキサン、ポリフェニルニュープロー ポキシシロキサン、ポリフェニルーiso-プロポキシ シロチサン、ポリフェニルーロープトキシシロキサン ポリスエニルーsecーブトキンシロキサン、ポリフェ ニルト.t.e.r.tープトキンシロキサン、ポリフェニルフ エノキシシロモサン。ポリジメトキンシロキサン、ポリ ジェトキシンロモサン、ポリジーロープロポキシシロキ サン、ポリジーi stoープロポキシシロキサン、ポリジ --n-ブトキンシロキサン、ポリジー see c-ブトキン シロキサン、ポリジーtertープトキンシロキサン。 ポリジフェノキシシロキサンなどを挙げることができ

【0.0.2.0】 これらのうち、好ましくは、ポリメチルメニ50…ン、テトラキス(アセチルアセドナート)・チタン、トリー

トキンシロキサン、ポリメチルエトキンシロキサン、ポ リメチルー立一プロポキシシロキサン、ポリメチルーi soープロポキシシロキサン、ポリメチルーロープトキ シシロキサン。ポリメチルーsecーブトキシシロキサ ン、ポリメチルーtertーブトキシシロキサン、ポリ メチルフェノキシシロキサン、ポリジメトキシシロキサ ン、ポリジエトキシンロキサン、ポリジーロープロポキ シンロキサン、ポリジー i s oープロポキシシロキサ ン、ポリジーnーブトキシシロキサン、ポリジーsec ープトキシシロキサン。ポリジー t.e.g.tープトキシシ ロキサン、ポリジフェノキンシロキサンが挙げられる。 この際、一般式(3)の繰り返し単位を有するポリマー の分子量としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量 で、300~200、000、好ましくは300~10 0,000である。これらは、1種あるいは2種以上を 同時に使用してもよい。

: 12 · · ·

> 【0022】また、(A) 成分ならびに(B) 成分を加っ 水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。こ の際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有、 機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができ る。金属キレート化合物としては、例えば、トルエトキ ン・モノ (アセチルアセトナート) チタン、より一声一 プロポキシ・モノッ(アセチルアセトナート) チタン、ト リー・1ープロポキン・モノ(アセチルアセトナート)チ タン、トリーnープトキシ・モン(アセチルアセトナー ト) チタン、トリーsecーブトキン・モル(アセチル アセトナート) チタン、トリー・ナープトキンニモノ (ア セチルアセトナート) チタン、ジェトキン・ビス (アセ チルアセトナート) チタン、ジーエープロポキシ・ピス (アセチルアセトナート) チタン、ジーニープロポキシ ・ビス(アセチルアセトナート)・チタン、ジーカーブト 40、キシ・ピス・(アセチルアセトナート)、チタン、ジーs.e. cーブトキン・ピス (アセチルアセトナート) チタン、 ジーナープトキン・ピス(アセチルアセトナート)・チタ ン、モノエトボン・トリス(アセチルアセトナート)チ タン、モノーロープロポキシートリス(アセチルアセト ナート)チタン、モノー・iープロポキン・トリス(アセ **チルアセトナート)チタン、モノーカーブルキン・トリ。** ス。(アセチルアセトナート)、チタン、モノーsecーブ トキン・トリス (アセチルアセドナート) チタン、モル ・ナープトキン・トリス・(アセチルアセドナート) チタ

エトキシ・モア・(エチルアセトアセテート) チタシ、トー リーカープロポキン・モス (エチルアセトアセテート) チタン、トリーiープロポキン・モノ (エチルアセトア セテート) チタン、トリーカープトキシ・モノ (エチルー アセトアセテートプラクン、トリーsecープトキシ・ モン (エチルアセトアセテート) チタン、トリーモーブ トキシ・モノ・(エチルアセトアセテート) チタン、ジェー トキン・ピス(エチルアセトアセテート)チタン、ジー nープロポキン・ビス (エチルアセトアセテート) チタ ン、ジーは「ナプロポキシ・ビダー(エチルアセトアモデー 10 ロポキシ・ビスト(エチルアセトアセテート) ジルコニウン ト) デタン、ジーnープトキシ・ビス (エチルアセトア セデート) チタングシーsecープトキン・ヒス (エチ ルクセトアセテートドチタン、ジーループトキシャセス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキン・ト リス(エチルアセトアセテート)チタン、モノーカープ ロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン モンーニープロポキン・トリス (エチルアセトアセテー ト) デタン、モノーカープトキン・トリス (エチルアセ) トアセテート)チタン、モソーsecーブトキン・トリ ズ(コチルアセトアセテート)チタン。モンニ・ローブネ。20~4、モンデューブトキン・トリス(エチルアセトアセテー キン・トリス(エチルアセトアセテート)チダン、テト ラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モッ (アセ チルアセドナート) トリスツ(エチルアセトアセテート) チタン、ピス (アセチルアセトナート) ピス (エチルア セトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナー ト) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチター ンキレート化合物:トリエトキン・モン(アセチルアセ トナートンジルコニウム、トリーカープロポキン・モノジ (アセチルアセトサミト) ジルコニウム、トリードープン ロボキングモノ(アセチルアセトサート)ジルコニウ ム、トリーカープトキン・モン・(アセチルアセトナー) ト) ジルコニウム、トリーsecーブトキシ・モノ (ア セチルアセトサード)ジルコニウム、ネリー・エープトキ シ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジェ トキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム ジーロープロポキシ・ビス (アセチルアセトナード) ジ ルコニウム シーー・プロポキシ・ビネ (アセチルアセ トナート) ジルコニウム、ジーカープトキン・ビス (ア セチルアセトナート) ジルコニウム、ジーsecープト キシ・ビス(アモチルアセトナード)ングショニウム、ジー40 ノール酸、リグレイン酸、サリチル酸、安息香酸、カー ー ナーブトキン・ビス (アセチルアセトナート) シルコ ニワム、モフェトキシ・トリフ(アセチルアセトナー ト) ジルコニウム、モッーカープロポキシ・トリス (ア セチルアセトナート) ジルコニウム、モノーエープロポ キシートリス・(アセチルアセトナート) ジルコニウム モノーnーブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノーsecーブトキン・トリス (アセ チルアセトナート)・ジルコニウム、モジー・Lープトキシ ・ドリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テト ラキス・(アセチルアセドナード)・ジルコニウム、下りエー50

トキン・モン(エチルアセトアセテート)ジルコニウ ム、トリーカープロポキシ・モノ(エチルアセトアセテ 一下) ジルコニウム、下リー iープロポキン・モノ (土 チルアセトアセテート) ジルコニウム、トリーカーブト キシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム トリーsecープトキシ・モノ(エチルアセトアセテー ト) ジルコニウム、トリー・ナーブトキシ・モン(エチル アセトアセテート) ジルコニウム、ジェトキシービス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジーロープ・ ム、ジー・エープロポキシ・ビス(エチルアセトアセテー) ト) ジルコニウム、ジーカーブトキシ・ビス (エチルア セトアセテート) ジルコニウム、ジーsecーブトキン ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー t ープトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコ ニウム、モノエトキン・トリス (エチルアセトアセテー ト)ジルコニウム、モンーロープロポキシ・外リス(エ) チルアセトアセテート) ジルコニウム、モソー1ープロ ポキン・トリスー(エチルアセトアセテート) ジルコニウ ート) ジルコニウム、モノーsecーブトキシ・トリス (エチルアセトアセデート) ジルコニウム、モクーモー ブトキシ・トリス (エチルアゼトアセラート) ジルコニ ウム、テトラキス (エチルアセトアセデート) ジルコニ ウム、モグ (アセチルアセトナート) ドリス・(エチルア セトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチ)レアセト ナート)ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウ ム、トリス・(アセチルアセトナート)、モノ・(エチルアセ トアセテート)シルコニウムなどのシルコニウムキレー 30 ト化合物 トリス (アセチルアセトナート) アルミニヴ! ム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムな どのアルミニウムキレート化合物;などを挙げることが 大學等以一個和信仰的學。 可能是在於此樣的語

【0023】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオ ン酸、プタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン 酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレ イン酸、ヌチルマロン酸、アジピン酸、セバジン酸、役・ 食子酸、酪酸、メリット酸、アラキャシ酸、シキミ酸、 2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リ アミノ安息香酸、pートルエンスルホン酸、ペンゼンス ルホン酸、モノクロロ酢酸、ジグロロ酢酸、キリクロロ 酢酸、トリフルオロ酢酸、半酸、マロン酸、メルボン 酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げ ることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝 酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。 【0024】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピー ロール、ピペラジン、ピロリシン、ピペリシン、ピロリ ン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエダノ ールアミン、ジェクリールテミン、ジステルモリエタブ

·: 16

ルアミン、モノメチルジェタノールアミン、小リエタ ノールアミン、ジアザビンクロオクラン、ジアザビンク。 ロノナン、ジアザビンクロウンデセン、テトラメチルア、 ンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができ る。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナ **トリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化力。** ルシウムなどを挙げることができる。

【002.5】これら触媒のうち、金属キレート化合物は 有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレ 一小化合物、有機酸を挙げることができる。これらは、 10 ンジオン、アセルニルアセルン、ジアセトンアルコー 1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【002-6】上記触媒の使用量は、(A) 成分および。4 (B) 成分の合計量100重量部に対して、通常、0.12 001~10重量部、好ましくは0:01~10重量部 の範囲である。在、主意を表現を表現を持ちません。

【0.027】本発明の膜形成用組成物は、(A)成分ない らびに(B) 成分の加水分解物および/または縮合物を 有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する 有機溶剤としては急例えば、血ーペンタン。ユーペンタ ン、カテヘキサン、オーヘキサン、カーヘプタン、エー ヘプタン、2、2、4ートリメチルペンタン、カーオク タン、コーオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘ キサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒:ベンゼン、トルエ ン、キンレン、エチルベンゼン、ネリメチルベンゼン、 メチルエチルベンゼン、カープロピルベンセン、オープ ロピルベンセン、ジェチルベンゼン、ユーブチルベンゼ ン、トリエチルベンゼン、ジー・テプロピルベンセン、 nーアジルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香 族炭化水素系溶媒;メタソール、エタノール、ローブロー タノール。secーブタソール、tーブタノール、nー。 ペンタクニル、コーペンタソール、2ーメチルブタフ ル、sec~ペンタノール、t~ペンタノール、3-メ・ トキシブタノール、ローヘキサノール、2-メチルペン クソール、secーヘキサノール、2ーエチルブクソー ルン seecーへプタノール、ヘプタノールー3、pーオ プタノール、2一主チルヘキサノール。s-erc+・オクタ ノール、nーシニルアルコール、2、6ージメテルヘプ。 タノールー4。カーデカノール、secーウンデシルア・ ルコール、トリメチルグデルアルコデルできまららって上 ラデンルアルコール、's e icーヘブタデンルアルコー。 ル、フェントルインクロペキサイナル。メチルシクロペ キサノール:3、3セニートリンテルンクローキサノー ル、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルピット ルージアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアル コール系溶媒;エチレングリュール、1ヶ/2一プロピレ ングリコール、1、3ープチレングリコール、ペンタン。 ジオールー2、4、2ーメチルペンタンジオールー2。 4、ヘキサンジオールー2、5、ヘプタンジオールー

レングリコール、ジプロビレングリコール、トリエチレン ングリコール。トリプロピレングリコール、グリセリン などの多価アルコール系容媒;アセトン・メチルエチル ケトン、メチルーロープロピルケトン、メチルーロープ テルケトン、ジエチルケトンドメチルー・エープチルケト ン、メチルーローペンチルケトン、エチルーローブチル・ ケトン、メチルーローへキシルケトン、ジーューブボルー ケトン、トリメチルノナソン、シクロヘキホノン。2-ヘキサノンシメチルンクログキサノン、2、4ーペンタ ル、アセトフェノン。マエンチョンなどのケトン系容。 媒、エチルエーテル、エープロピルエーテル、カーブチン ルエーテル、ローヘキシルエーテル、2ーエチルヘキシ ルエーテル、エチレンオキシド、1、2ープロピレンオ キンド、ジオキンラン、4ーメチルジオキソラン、ジオ キサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ メチルボーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ ル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレング リコールモノーカーブチルエーテル。エチレングリコー 20 ルモノーローヘキシルエーテル。エチレングリコールモ ノフェニルエーテル、エチレングリコールモノー2ーエ: チルプチルエーテル。ゴチレングリコールジプチルエー テル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェ チレングリコールモンエチルエーテル。ジェチレングリ コールジェチルエーテル、ジェチレングリコールモノー nープテルエーテル、ジエチレングリコールジーnープ チルエーテル、ジエチレングリコールモノーローヘキシ ルエーテル、チトキントリグルコール、テトラエチレン グリコールジナルニブチルエーテルにプロドルングリコ 八岁。此公司一岁中心义一小公山一岁夕久,心心到一岁。30年,一心无之才法心中一文心也可能是182岁少中一心无之土。 チルエーテル、プロピレングリロールモノプロピルエー テル、プロピレングリコールモクグチルエーテル。ジプ ロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレン グリコールモノエチルエーテル。トリプロピレングリコ ールモンメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2ーメ チルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒;ジェチ ルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、ケーブチョ ラクトン。カーバレロラクトン、酢酸カープロピル、酢 酸すープロピルな酢酸ローブチル、酢酸コーブチル、酢 酸sieigープチル、酢酸nーペンチル、酢酸sieigー。 ンチル、酢酸3ーメトキンプチル、酢酸メチルペンチ ル、酢酸2ーキチルプチル、酢酸2ーキチル合キシル、 酢酸ペンジル、酢酸シグロヘキシル、酢酸メチルシクロ ヘキシル、酢酸ローツニル、アセト酢酸メチル、アセト 酢酸エチル、酢酸エチレングリョールモンメチルエーテ ル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸 ジエチレングリコールギンタチルエーテル、酢酸ジェチ レングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレング リコールモノーnープチルエーテル。酢酸プロピルング 2 4 2 2 - エチルヘキサシジオールー 1 3 3 ジエチ 50 - リコールモノメチルエーテル。酢酸プロビレングリコー

ルモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモン プロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチ ルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエ ーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテ ル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール。 プロピオン酸エチル、プロピオン酸カープチル、プロピ オン酸・エーアミル、ショウ酸ジエチル、シュウ酸ジーn ープチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸カープチル、 乳酸ガーアミル、マロン酸ジエチル、ブタル酸ジメチ ル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒;Nーヌチ、100 ことが好ましい。このような範囲で3年シケトンを添加 ルポルムアミド、N、Nージメチルホルムアミド、N、 Nージエチルホルムアミド、アセトアミド、Nーメチル アセトアミド、N。Nージメチルアセトアミド、Nーメ チルプロピオンアミド、ハーメチルピロリドンなどの含 窒素系溶媒;硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェ ン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、 ズルホラン、1、3ープロパンスルトンなどの含硫黄系 溶媒などを挙げることができる。これらは1種あるいは 2種以上を混合して使用することができる。

【0028】本発明の膜形成用組成物は、上記の有機溶 20 剤を含有するが、(A) 成分ならびに(B) 成分を加水 分解および/または縮合する際に同様な溶剤を使用する。 ことができる。

【0029】 具体的には、(A) 成分ならびに(B) 成 分を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的 に添加する。この際、触媒は、有機溶剤中に予め添加し ておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散。 させておいてもよい。この際の反応温度としては、通 常、0~100℃、好ましくは15~8.0℃である。

【0030】また、膜形成用組成物を構成するにあた。 り、組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量! が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好り ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A)。 成分ならびに (B) 成分の加水分解および/またはその 縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以 下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などによ り除去することが好ましい。

【0031】本発明の膜形成用組成物中における(A) 成分と (B) 成分の使用割合は、 (A) 成分 (完全加水 分解縮合物換算》。10.0重量部に対して、(B) 成分が三40 1~80重量部、まり好ましくは1~60重量部であ る。(B) 成分の使用割合が1~80重量部であるとク ラック耐性および組成物の保存安定性がより良好となっ る。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、化 合物(1)中のOR で表される基が100%加入分解 じての日里となり、完全に結合したものを示す。

【0032】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記の ような成分を添加してもよい。 [0.033] 8一ジケトン

 $oldsymbol{eta}$ ージケトンとしては、アセチルアセトン、2、 $oldsymbol{a}$ 、 $oldsymbol{a}$ 

キサンジオン、2、4ーペプタンジオン、3、5ーペプ タンジオン、2、4ーオクタンジオン、3、5ーオクタ シジオン、2、4ーノナンジオン、3、5ーノナンジオ ン 5ーメチルー2 4ーヘキサンジオン 2, 2, 1 64.6 テトラメチルー3。5 - ヘプタンジオン、社。 1 1 1 5 5 5 5 - ヘキサフルオロー 2 4 4 - ヘプタ ンジオンなどの1種または2種以上である。本発明にお いて、聴形成用組成物中のBージケトン含有量は、全容 剤の1~50重量%、好ましくは3~30重量%とする ずれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成 用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれが少 是VV 直接。2012年,印度通過可以於明日本的。(5)

## 【0034】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにココンド 状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活 性剤などの成分を添加してもまい。コロネ下状シリカと は、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶媒 に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30元。 μ、好ましくは10~20mμ、固形分濃度が10~4~ 0重量%程度のものである。このような、コロイド状シ リカとしては、例えば、日産化学工業 (株) 製、メタノ ールンリカノルおよびインプロペノールシリカノル:触 媒化成工業 (株) 製、オスカルなどが挙げられる。 コロ イド状アルミナとしては、「日産化学工業(株)。製のアル ミナゾル520、同100、同200、川研ファインケ ミカル (株) 製のアルミナクリアーブル、アルミナゾル 1000同192などが挙げられる。 有機ポリマーとして は、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化 30年合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合 体、(メタ)アクリレート化合物、芳香族ビニル化合。 物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリ アリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキ サジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができ る。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性 剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両 性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系 界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含 フシ素界面活性剤などを挙げることができる。

#### 【0035】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、上記の ように、溶媒中、 (A) 成分ならびに (B) 成分を混合。 して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解・ し、縮合すればよく、特に限定されない。しかしなが、一 ら、上記金属キレート化合物とβージケトン類を使用す る場合には、組成物を調製後、最後に第一シテトンを添 加する方法が採用される。

【0036】本発明の組成物の調製法の具体例として は、下記0~0の方法などを挙げることができる。

および金属キレート化合物らなる混合物に、所定量の水・ を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、得られる組 成物にβージケトンを添加し、反応液中の低沸点アルコー 一ル成分を除去する方法。

② (A) 成分および (B) 成分と、必要量の有機溶剤お よび触媒からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分 解・縮合反応を行ったのち、反応液中の低沸点アルコー ル成分を除去する方法。

③ (A) 成分および (B) 成分と、必要量の有機溶剤お に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、得ら れる組成物にナルージケトンを添加し、反応液中の低沸 点アルコール成分を除去する方法。

② (A) 成分および(B) 成分と、必要量の有機溶剤お よび触媒からなる混合物に、水を連続的あるいは断続的 に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、反応、 液中の低沸点アルマール成分を除去する方法。

**⑤** (A) 成分および (B) 成分をそれぞれ別の反応容器。 中で、有機溶剤および触媒の存在下、所定量の水を加え て加水分解・縮合反応を行ったのち、反応液中の低沸点 20、 アルコール成分を除去し、それぞれの加水分解・縮合物。 を混合する方法。

⑥ (A) 成分および(B) 成分をそれぞれ別の反応容器 中で、有機溶剤および触媒の存在下、所定量の水を加え て加水分解・縮合反応を行ったのち、得られる組成物、 に、おージケトンを添加し、反応液中の低沸点アルコー ル成分を除去し、それぞれの加水分解・縮合物を混合す。

[60:0-3-7-] このようにして得られる本発明の組成物の 全固形分濃度は、好ましくは、2~3.0重量%であり、 使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃 度が2~3:0重量%であると、塗膜の膜厚が適当な節囲 となり、保存安定性もより優れるものである。また、こと のようにして得られる組成物中の全ポリオルガノシラン 成分』(A)成分ならびに(B)成分の加水分解物およ び/または縮合物〕の重量平均分子量は、通常、1、0 00~120,000、好ましくは1,200~10%。 0, 0,00程度である。

【0.0.3.8】このようにして得られる本発明の組成物。 を、シンリコンウエノン、SiOiウエハ、SiNウエハな、40。 どの基材に塗布する際には、スピシコード、浸漬法、口、 ールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられ

【0039】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗 りで厚さ0.05~1.5 μ 血程度、2回塗りでは厚さ 0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。そ の後、常温で乾燥するか、あるいは80~60.0℃程度 の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥するご とにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成す ることができる。この際の加熱方法としては、ホットプー50〇、有機基の吸収強度の変化が40%未満

レート、オーブレ、ファーネスなどを使用することが出 来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴ ン雰囲気、真空下、酸素濃度を中ントロールした減圧下 などで行うことができる。

【0.040】 このようにして得られる層間絶縁膜はに絶し 縁性に優れ、釜布膜の均一性、誘電率特性、釜膜の耐力に ラジク性、金膜の表面硬度に優れることから、ESIT システムLシ、DRAM、SDRAM、RDRAMED 一RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素。 よび触媒からなる混合物に、水を連続的あるいは断続的: 10. 子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶一 縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途 に有用である。 DEFECT AND PLANTS

1004日。一大大学、江西美国大学工作。拉

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体 的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および %は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%で、 あることを示している。また、実施例中における膜形成と 用組成物の評価は、次のようにして測定したものであ 

[0.042] 重量平均分子量 (Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ 一(GP·C)法により測定した。

試料:テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分 解縮合物1gを、100ccのテトラビドロフランに溶 解して調製した。マンエディーディッス、ディーディアング

標準ポリスチレン:米国プレッシャーケミカル社製の標 準ポリスチレンを使用した。

装置:米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマ 

30. カラム: 昭和電工 (株) 製のSHODEX A - 810 M \*\* (長さ5.0.om) 測定温度為40℃。 流速加走cic/分

【0.0:4-3】酸素プラズマアッシング耐性。

8インチンリコンヴェハ上に、スピンコート法を用いて 組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分。 間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに380℃の 真空オーブン中で6.0分基板を焼成した。得られた塗膜 における有機基の吸収強度を、フーリニ変換型赤外分光。 光度計(田丁二江水)。(日本電子、(株) 製、JIR一5) 50.0) を用いて測定した。次いでき少レル型酸素プラ ズマアッシング装置を用いくこの金膜に対して、~1. t-6rat、8.0.0W。5.0.0 Sccmの条件で、2.0分間、。 酸素プラズマ処理を行った。次いで、酸素プラズマ処理。 後の塗膜における有機基の1,270cm 付近の51 に結合したメチル基の変角振動の強度を、上記FT-I Rを用いて測定した。このようにして測定した強度の変 化から、以下の基準で、酸素プラズマアッシング性を評。 価した。

·罗西兰[[4]

△:有機基の吸収強度の変化が40%以上60%未満 メニ有機基の吸収強度の変化が60%以上

#### 【0044】前夕ラック性。沿海、沿海、沿海、沿海、

8インチンリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて、 組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分 間、2000℃で5分間基板を乾燥し、さらに380℃の 真空オーブン中で6.0分黒板を焼成した。得られた塗膜 の外観を3.5万ルグスの表面観察用ラシブで観察し、下 記基準定評価化表記句是言一名。

# 〇、金膜表面にクラックが認められない。 10 ×二金膜表面にクラジクが認められる。

# [0045] 誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて、 組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分 間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに380℃の 真空オープン中で600分基板を焼成した。得られた基板 上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製し た。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード(株)。製造 のHP16451B電極およびHP4284Aプレシジ ョンLCRメーター用いた、11.0 k. 江之における容量値 から算出した。

## 【0046】合成例1

1, 3, 5, 7 テトラエトキシー1, 3, 5, 7 ーデー トラメチルシクロテトラシロキサン26.0gをプロピ レングリコールモノメチルエーテル170gに溶解させ。 たのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を6 0℃に安定させた。次に、マレイン酸45 4gを溶解さ せたイオン交換水648とメチルトリメトキンシランゴニ 35. 7gと同時に1時間かけて溶液に添加した。その。 後、60℃で3時間反応させたのち、反応液を室温まで 30% 冷却した。この反応液にプロピレングリコールモンメチ ルエーテル215g添加し、50℃で反応液からメタン ールおよびエクノールを含む溶液を2.15gエバポレー ションで除去し、反応液 (A-1) を得た。このように して得られた加水分解縮合物の重量平均分子量は、3、 600であった。

## 

メチルトリストキンシラン3・0.5 4gとポリステレン 換算重量平均分子量約2,000のポリジェキキンシロ・ ーテル14.3gに容解させたのち、以リーワンモーター で攪拌させ、溶液温度を6.0℃に安定させた。次に、マ ロン酸4、4gを溶解させたイオン交換水70gを1時 間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応

TO ROTE HE SELECTION OF THE WAR A SELECTION OF THE SELECT 

させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に プロピレングリコールモンプロピルエーテル4828森 加し、50℃で反応液からメダルドルとエダノールを含む む溶液を482gエバポレーションで除去し、反応液 (A-2) を得た。このようにして得られた加水分解箱 合物の重量平均分子量は、5、4000であった。 100481 合成例3%。产业、汽车、汽车、汽车、

メチルトリメトキシシラン305。4点とポリスチレン。 換算重量平均分子量約2, 0000のポリジエトキシンロ キサン6、4度とジインプロポキンチタンピスロチルア セチルアセテート1、1gをプロビレングリコニルモツ プロピルエーテル143 8に溶解させたのち、以リーワー ンモーターで攪拌させ、溶液温度を6.0℃に安定させ た。次に、イオン交換水70gを1時間かけて溶液に添り 加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、反応 液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリラー ールモノプロセルエーテル482g添加し、50℃で反 応液からメダンールとエダノールを含む溶液を482g エバポレーションで除去し、反応液 (A-3) を得た。 このようにして得られた加氷分解縮合物の重量平均分子 量は、5,100であった。

# 【0049】合成例4

合成例3において、ポリスチレン換算重量平均分子量約 2,000のポリジエトキシンロキサンを添加しなかっ たこと以外は、合成例3と同様にして、反応液 (B-1) を得た。このようにして得られた加水分解縮合物の 重量平均分子量は、3、500であった。 【0050】 実施例1

合成例1で得られた反応液(A-1)を0.2μm孔径 のテフロン製フィルターでる過を行い、スピンコー作法 でシリコンウェバ上に塗布した。い得られた塗膜の酸素プ ラズマアッシング耐性を評価したところ、有機基の吸収・ 強度の変化は22%と良好であった。 塗膜の膜厚を変え でクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、

1、750mmと優れたクラック耐性を示した。また、 金膜の誘電率を評価したところ。2. 68と非常に低い 誘電率を示した。 アンバン・ロークロー スターティン

## 【0051】実施例2~3

合成例2および3で得られた反応液(A-2)および。 キサン6・4 gをプロビンングリコールモノプロビルコ、40 (A-3)を使用した以外は、実施例1と同様に釜膜を 評価した。評価結果を表让に示す。「デートリー」 

**美国的人的主义主义特别的人的称为全国公司等的**的 Annes (Victoria) Extensions American Manager

23 1 ———— 1 —					24. 
		酸素プラズマ		クラック	誘電率
$A_{ij} = A_{ij}$	·	アッシング耐性 (%)		(nm)	
実施例1 (	(A-1) . I		O	1,750	2.68
実施例2 (	(A-2)		0	————   1,800   ————	2.75
実施例3   (	(A-3)		O	1, 550	2.72

#### 【0.053】比較例1

合成例4で得られた反応液(B-1)を使用した以外 は、実施例1と同様に金膜の評価を行った。 金膜の誘電 率は2.63と良好であったが、酸素プラズマアッシン グ耐性は43%、得られた塗膜のクラック限界膜厚は9 50 nmと劣るものであった。

[0.054]

\* 【発明の効果】本発明によれば、特定のアルコキシシラ ンの加水分解物および/またはその縮合物を含有させる ことにより、塗膜の酸素プラズマアッシング耐性、クラ ック耐性、誘電率特性などのバランスに優れた膜形成用 組成物 (層間絶縁膜用材料) を提供することが可能であ

東京都中央区築地二丁目11番24号

エスアール株式会社内

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

Fターム(参考) 4J038 DL051 DL052 JC32 NA11

NA12 NA17 NA21

5F033 QQ74 RR25 SS22 WW04 XX17

XX24

5F058 AA02 AA10 AC03 AC06 AD01

AD05 AF04 AG01 AG04 AH01